ГОСУДАРСТВЕННОЕ
САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЕ НОРМИРОВАНИЕ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

СБОРНИК

МЕТОДИЧЕСКИХ ДОКУМЕНТОВ, НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ФЕДЕРАЛЬНОГО ЗАКОНА ОТ 12.06.08 №88-ФЗ

«Технический регламент на молоко и молочную продукцию»

Часть 7

МОСКВА 2009

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

Сборник методических документов, необходимых для обеспечения применения Федерального закона от 12 июня 2008 г. № 88-ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию»

Часть 7

ББК 51.23
С23

С23 **Сборник** методических документов, необходимых для обеспечения применения Федерального закона от 12 июня 2008 г. № 88-ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию»:.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.—80 с.

ISBN 5—7508—0771—1

В сборник включены методические документы, содержащие правила и методы исследований (испытаний) и измерений, а также правила отбора образцов для проведения исследований (испытаний) и измерений, в соответствии с постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации Г. Г. Онищенко от 08.12.2008 № 67.

ББК 51.23

Технический редактор Г. И. Климова

Подписано в печать 13.04.09

Формат 60x88/16 Печ. л. 5,0

Тираж 200 экз. Заказ 26

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

ISBN 5—7508—0771—1

© Роспотребнадзор, 2009
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

Содержание

Определение амидофоса в молоке и мясе тонкослойной хроматографией 4
Определение ДДТ, ДДЭ, ДДД, линдана и ТХМ-3 в молоке и молочных продуктах газожидкостной хроматографией 8
Определение ДДВФ в молоке и воде газохроматографическим и колориметрическим методами 12
Определение диазинона и дурсбана в молоке и тканях животных газожидкостной хроматографией 18
Определение метил- и этилмеркурхлорида в продуктах животного происхождения, кормах и почве газожидкостной хроматографией 21
Определение альфа- и гамма-изомеров гексахлорциклогексана в кормах и продуктах животноводства газожидкостной хроматографией 26
Определение гамма- изомера гексахлорциклогексана и фенотиазина в продуктах животного происхождения тонкослойной хроматографией 29
Ускоренное определение ДДТ в пищевых продуктах 34
Определение полихлоркамфена в кормах, продуктах животноводства и птицеводства газожидкостной хроматографией 38
Определение байтекса в молоке и мясе тонкослойной хроматографией 41
Колориметрическое определение хлорофоса в продуктах растительного происхождения (капуста, картофель, зерно, огурцы, яблоки) и молоке 45
Определение хлорофоса в воде, фруктах, овощах, молоке, мясе и кормах хроматографией в тонком слое 51
Определение остаточных количеств севина в молоке и молочных продуктах методом газожидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов 56
Методика определения варбекса в молоке и тканях животных с помощью газо-жидкостной хроматографии 61
Методические указания по определению ДДВФ в молоке и воде методом газо-жидкостной хроматографии 64
Методические указания по определению метил- и этилмеркурхлорида в пищевых продуктах, кормах и почве методом газовой хроматографии 67
Методические указания по определению хлорорганических пестицидов в сырье для производства детских сухих молочных смесей 72
Методические указания по определению диквата в воде, молоке фотометрическим методом 76

Утверждаю
Заместитель Главного
государственного санитарного
врача СССР
А. И. Заиченко
22.09.1975 № 1350—75

Методические указания по определению метил- и этилмеркурхлорида в пищевых продуктах, кормах и почве методом газовой хроматографии*

Краткая характеристика препаратов. Соединения ртути (этил- и метилртуть) – высокотоксичные пестициды. Они легко образуют соли. Этилмеркурхлорид – активно действующее начало гранозана. Метилртуть является не только фунгицидом, но и продуктом обмена ртути в организмах. Хлористые соли этил- и метилртути представляют собой белые кристаллические вещества со специфическим запахом. Соединения летучи, в особенности метилртуть, сильно раздражают слизистые оболочки глаз.

Соединения хорошо растворяются в спирте, ацетоне, бензоле, толуоле, хлорорганических растворителях. Т. пл. метилмеркурхлорида 160 °С, а этилмеркурхлорида 192 °С. Вещества легко реагируют с тиосодержащими соединениями. Присутствие ртутьсодержащих пестицидов во всех пищевых продуктах не допускается (учитывая естественное содержание ртути в печени сельскохозяйственных животных не более 0,03 мг/кг и почках не более 0,05 мг/кг).

Методика определения метил- и этилмеркурхлорида в мясе, рыбе, кулинарно обработанных пищевых рационах, кормах и почве. Основные положения. Принцип метода.

Вариант I. Метод основан на извлечении органических соединений ртути толуолом посредством экстрактивной перегонки соляно-кислого раствора, отделения от примесей раствором тиосульфата натрия, экстракции бензолом с последующим разделением и идентификацией на

* Методические указания разработаны: вариант I – В. В. Ермаковым (ВНИИВС), вариант II – З. Н. Богомоловой (Институт питания АН СССР).

неподвижных фазах неопентилгликольсукцинате при 130 °С или полидиэтиленгликольсукцинате при 110 °С. Метод позволяет определить 0,005 мг алкилртути в 1 кг объекта с ошибкой до 25 %. Этот вариант метода может быть использован для определения метил- и этилмеркурхлорида в мясе, рыбе, яйцах, молоке, кормах и почве.

Вариант II. Метод основан на извлечении органических соединений ртути из подкисленных гомогенов пищевых продуктов бензолом, перераспределении их в водный раствор 1-цистеина, повторной экстракции бензолом и количественном определении посредством газо-жидкостной хроматографии при указанных выше условиях. Нижний предел определения 0,005 мг/кг. Степень определения 75—85 %. Данный вариант метода предназначен для определения метил- и этилмеркурхлорида в продуктах животного происхождения: молоке, сливках, сметане, твороге, сливочном масле, почках, морских продуктах (креветки, кальмары, морские гребешки и др.), а также в кулинарно обработанных суточных пищевых рационах.

Реактивы и растворы. Толуол, бензол, хч или чда перегнанные. Спирт этиловый, ректификат. Соляная кислота концентрированная, 1 н. и 6 н. растворы. Калин йодистый, 3 М (свежеприготовленный) и 1 %-ный раствор в 0,1 н. едком натре. Гипосульфат натрия, 0,05 М раствор (готовят из фиксанала). Рабочий раствор гипосульфита натрия 0,0025 М, раствор готовят перед употреблением следующим образом: 5 мл 0,05 М раствора гипосульфита натрия разбавляют дистиллированной водой до объема 50 мл и добавляют 50 мл этилового спирта. Ртуть двухлористая, 5 %-ный соляно-кислый раствор: 25 г двухлористой ртути растворяют в 85 мл соляной концентрированной кислоты и доводят до 500 мл водой. Натрий хлористый хч, кристаллический, 1-цистеин, 1 %-ный раствор или 1 %-ный раствор глютатиона (водные). Натрий серно-кислый безводный, промытый бензолом и высушенный.

Хромосорб W (80—100 меш) или хроматон-N-AW, силанизированный диметилдихлорсиланом, покрытый неопентилгликольсукцинатом или полидиэтиленгликольсукцинатом (5 %). При нанесении фазы пользуются методом испарения, растворяя неподвижную фазу в смеси ацетона и хлороформа (1 : 1 по объему). Колонку кондиционируют 4 ч, вводя в испаритель по 2 мкг каждого пестицида и 20—100 мкл 20 %-ного раствора диметилдихлорсилана в толуоле, после чего колонку продувают еще 2 ч азотом (75 мл/мин) при температуре 190 °С, когда применяют неопентигликольсукцинат, и при 170 °С, если используют полидиэтиленгликольсукцинат, а затем присоединяют к детектору. Стандарт-

ные растворы метил- и этилртути: взвешивают по 100 мг хлористых солей и растворяют в 100 мл бензола в мерной колбе объемом 100 мл. Рабочие растворы алкилртути готовят 1 раз в неделю в концентрации 0,5 мкг/мл.

Приборы и посуда. Газовый хроматограф «Цвет-5». Аппарат для перегонки веществ с парами воды, состоящий из реакционной колбы на 100 мл, холодильника длиной 20—25 см и делительной воронки на 250 мл (приемник). Центрифуга со скоростью вращения ротора 2000—2500 об/мин. Делительные воронки на 250, 50 мл. Мерные колбы на 100 и 25 мл. Воронки для фильтрования. Пипетки на 1, 2, 5 и 10 мл. Мерный цилиндр на 25 мл. Пробирки с притертой пробкой, градуированные, на 10 мл.

Подготовка к определению. Пробы мяса, рыбы перемешивают на мясорубке и растирают в ступке.

Ход анализа. Экстракция и очистка экстракта.

Вариант I. Пробу 10 г гомогенизированного или растертого образца (мясо, рыба, почва) помещают в круглодонную колбу на 100 мл, куда предварительно добавляют 60 мл 1 н. соляной кислоты и несколько стеклянных шариков или капилляров. Посредством шлифа присоединяют колбу к холодильнику и нагревают на слабом огне. При исследовании молока перегоняют 50 мл молока с добавкой 5 мл концентрированной соляной кислоты. Из воды соединения ртути экстрагируют толуолом, предварительно смешав 500 мл воды с 45 мл концентрированной соляной кислоты.

Отгон (дистиллят) собирают в делительную воронку, куда предварительно наливают 6 мл толуола. Собирают около 50 мл дистиллята, затем колбу охлаждают, вносят в нее 20 мл толуола, вновь присоединяют к холодильнику и отгоняют растворитель в приемник. Полученный дистиллят энергично встряхивают 5 мин. После расслаивания нижнюю водную фазу отбрасывают, а толуольный экстракт переносят, фильтруя через стекловату или обычную вату, промытую толуолом, в другую делительную воронку объемом 50 мл. Фильтр промывают 5 мл растворителя.

К экстракту добавляют 5 мл 0,0025 М раствора гипосульфита натрия и энергично встряхивают смесь 2 мин. После разделения фаз нижнюю сливают в третью делительную воронку емкостью 50 мл, толуольный экстракт еще раз обрабатывают 5 мл 0,0025 М раствора гипосульфита натрия. К объединенным этанольным растворам гипосульфита натрия добавляют 2,5 мл 3 М раствора йодистого калия, 5 мл бензола и

содержимое встряхивают 2 мин. Верхний бензольный экстракт промывают 10 мл 1 %-ного раствора йодистого калия в 0,1 н. едком натре, сливают в сухую пробирку, доводят объем до 50 мл бензолом, обезвоживают промытым безводным сульфатом натрия и исследуют на газовом хроматографе, вводя в испаритель 5 мкл экстракта.

Для повышения чувствительности определения алкилртути экстракт концентрируют до 1 мл и вводят в испаритель 5 мкл. Одновременно готовят стандартный раствор пестицидов. Для этого хлориды этил- и метилртути (по 2 мкг) вводят в 20 мл толуола, реэкстрагируют тиосульфатом, обрабатывают йодистым калием и экстрагируют бензолом.

Вариант II. Среднюю пробу исследуемого продукта 500 г измельчают с помощью мясорубки, тщательно перемешивают, берут навеску 10 г (для молока 25 мл) и помещают ее в коническую колбу. Туда же приливают 50 мл дистиллированной воды (для молока 25 мл), 3 мл 5 %-ного раствора хлорной ртути, концентрированную соляную кислоту 14 мл и 10 г хлористого натрия, перемешивают и соединения ртути экстрагируют 40 мл бензола при встряхивании в течение 30 мин. В случае образования эмульсии для разделения слоев смесь центрифугируют в течение 15—20 мин при скорости вращения ротора центрифуги 2000—2500 об/мин. Полученный бензольный экстракт переносят с помощью пипетки и резиновой груши в делительную воронку и повторяют экстракцию с 30 мл бензола.

Объединенные бензольные экстракты промывают (самотеком) дистиллированной водой (3—4 раза по 8—10 мл) до нейтральной реакции промывных вод и извлекают соединения ртути 7 мл 0,1 %-ного водного раствора l-цистеина при встряхивании в течение 3 мин. После расслоения фаз нижний слой (водный) переносят в другую делительную воронку и повторяют экстракцию из органической фазы еще раз в том же порядке. К объединенным цистеиновым экстрактам добавляют 11 мл 6 н. соляной кислоты, перемешивают и извлекают органические соединения ртути 5 мл бензола, встряхивают воронку в течению 3 мин. Бензольный экстракт сушат безводным сульфатом натрия и вводят в хроматограф 5 мкл.

В случае образования эмульсии при экстракции цистеином смесь необходимо центрифугировать при указанных выше условиях, после чего отбросить отделившийся бензол. Если полного расслоения не удалось достигнуть, оставшуюся эмульсию следует разрушить, добавив вышеуказанное количество (11 мл) 6 н. соляной кислоты, перемешав и профильтровав смесь через крупнопористый бумажный фильтр в дели-

тельную воронку, после чего приступить к извлечению ртутьорганических соединений 5 мл бензола, как описано выше.

Хроматографирование. Условия хроматографирования следующие. Хроматографируют пробу на газовом хроматографе марки «Цвет-5» с детектором электронного захвата. Скорость протяжки ленты самописца 10 мм/мин. Рабочая шкала электрометра $1 \cdot 10^{-11}$ А. Длина стеклянной колонки 1 м, внутренний диаметр 3 мм. Температура режимов: испарителя 150 °С, колонок 130 °С при использовании неопентилгликольсукцината и 110 °С при работе на полидиэтиленгликольсукцинате, детектора 250 °С. Скорость подачи азота через колонку 75 мл/мин, поддув 105 мл/мин. В испаритель вводят 5 мкл экстракта или стандартный раствор пестицидов 2 нг (5 мкл). Время удерживания метилртути 1,8 мин, этилртути 4 мин.

Обработка результатов анализа. Количественное определение проводят на основании сравнения высоты пика образца с пиком стандарта (до 2 мг). Минимальное детектируемое количество 0,05 нг. Линейность детектирования соблюдается в пределах от 0,1 до 2 нг.

Содержание метил- или этилртути в анализируемой пробе *(X,* мг/кг или мг/л) находят по формуле:

$$X = \frac{H_{\text{р.п.}} C_{\text{ст}} V}{H_{\text{ст}} V_{\text{а}} P}, \text{ где}$$

$H_{\text{р.п}}$ – высота пика рабочей пробы, мм;

$H_{\text{ст}}$ – высота пика стандарта, мм;

$C_{\text{ст}}$ — содержание препарата в стандарте, нг;

V – объем рабочего раствора, из которого отбирали аликвоту для хроматографа, мл;

$V_{\text{а}}$ – аликвотная часть раствора, вводимая в хроматограф, мкл;

P – навеска или объем анализируемого образца, г или мл.

gost.e-ecolog.ru